

Ueber das Vorkommen von Jod im Malachit.

Von

Dr. W. Autenrieth,
Privatdocent in Freiburg i. B.

(Der Redaction zugegangen am 25. November 1896.)

Jod findet sich auf der Erde ziemlich verbreitet vor, aber an keinem Orte hat man bis jetzt bedeutendere Mengen von Jodverbindungen aufgefunden. Im Meerwasser ist Jod bekanntlich nur in Spuren vorhanden; viele Seepflanzen jedoch, besonders die Meeresalgen (Fucusarten und Laminarien), enthalten beträchtlichere Mengen von Jod, so dass man es in der beim Verbrennen dieser Pflanzen bleibenden Asche deutlich nachweisen kann. Diese Seepflanzen extrahiren somit die Spuren von Jod, welche sich im Wasser vorfinden und speichern dasselbe in ihrem Körper auf, sehr wahrscheinlich unter Bildung von jodhaltigen organischen Stoffen.

Vogel¹⁾ und Hundeshagen²⁾ haben nachgewiesen, dass sich das Jod in den Schwämmen nicht in Form von Jodiden, sondern von organischen Verbindungen vorfindet; der Letztere hat die Vermuthung ausgesprochen, dass auch die jodhaltigen Meeresalgen sehr wahrscheinlich organisch gebundenes Jod enthalten. — Aus den in Betracht kommenden Fucusarten, besonders aber den Laminarien, kann man durch Auskochen mit viel Wasser nicht die ganze Menge der jodhaltigen Substanz ausziehen; bei den Laminarien geht nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Jods in das wässrige Extract über, die grösste Menge desselben ist in dem in Wasser

¹⁾ Vogel, Gelehrte Anzeigen, München 157 58.

²⁾ Hundeshagen, Ueber jodhaltige Spongien und Jodospongie, Zeitschr. f. angewandte Chem., 1895, S. 16.

unlöslichen Rückstände vorhanden. Hierdurch ist aber bewiesen, dass sich das Jod in den betreffenden frischen und getrockneten Meeresalgen nicht ausschliesslich in Form der allein in Betracht kommenden in Wasser leicht löslichen Jodide von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen vorfinden kann; es muss in diesen Pflanzen auch in Form einer oder mehrerer organischen Verbindungen enthalten sein. Ueber das Vorkommen von Jod in Fucusarten und Laminarien wird nächstens von anderer Seite in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet werden.

Es scheint mir übrigens die Annahme berechtigt zu sein, dass die jodhaltigen Pflanzen das Jod nicht nur aus dem Meerwasser, sondern auch aus dem Gestein, auf dem sie aufsitzen, entnehmen. Obgleich den Algen eine ächte Wurzel in dem Sinne, wie bei den Gefässpflanzen, fehlt, so sind dieselben doch mit wurzelartigen Haftorganen versehen, die man ihrer physiologischen Function nach als Wurzeln bezeichnen kann. Gerade bei den jodhaltigen Laminarien (z. B. *Laminaria Cloustoni*) besitzt der Thallus einen mehr oder minder langen Stiel, der durch sehr zahlreiche, gut entwickelte Haftwurzeln an seinem Substrate, insbesondere an Steinen, fest aufsitzt. Ich habe keine Angaben darüber finden können, ob das Gestein, auf welchem diese Algen aufgewachsen sind, jodhaltig ist, vielmehr ob es überhaupt schon auf einen Jodgehalt untersucht worden ist.

In Gesteinen und Erzen hat man Jod bis jetzt verhältnissmässig selten aufgefunden; hierbei dürften besonders solche Jodmetalle in Betracht kommen, welche in Wasser unlöslich oder schwer löslich und daher gegen einen Auslaugungsprocess durch Wasser ziemlich widerstandsfähig sind, somit die Jodide von Silber, Quecksilber, Blei und Kupfer. In der That hat man auch die 3 erstgenannten Jodmetalle, freilich als sehr seltene Mineralien, aufgefunden. — Vauquelin fand Jodsilber in Silbererz der Provinz Zacatecas in Mexiko und Domeyko del Rio¹⁾, Jodquecksilber zu Casas viejas,

¹⁾ Nach Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie. Leipzig. Engelmann, 11. Aufl., S. 388.

ebenfalls in Mexiko. — Auch Jodblei hat man aufgefunden und zwar in Weissbleierz von Catorce in Mexiko, ebenso ein Bleioxychlorojodür. Erwähnenswerth ist ferner das Vorkommen von Jodobromit¹⁾, einem in grossen, schwefelgelben Krystallen auftretenden Jodbromchlorsilber.

Ueber das Vorkommen von Kupferjodür als selbstständiges Mineral oder als Bestandtheil von Kupfererzen ist meines Wissens bislang nichts bekannt geworden. Wohl aber hat man das analog zusammengesetzte Kupferchlorür als sehr selten vorkommendes Mineral aufgefunden. Dasselbe findet sich in Nantoko in Chile vor und soll nach den Angaben von A. Herrmann und Sieveking²⁾ an der Luft allmählig in Atacamit, also in bas. Kupferchlorid umgewandelt werden.

Schon vor längerer Zeit machte ich gelegentlich der Kohlensäure- und Wasserbestimmung von einem Malachit die Beobachtung, dass hierbei reichlich violette Dämpfe auftraten und sich im Chlorcalciumrohr ein schwarzes, glänzendes Sublimat bildete, das in Chloroform mit violetter Farbe löslich war: der betreffende Malachit hat somit Jod enthalten. — Dieser Beobachtung habe ich zunächst keine weitere Beachtung geschenkt; seit der hochbedeutsamen Entdeckung von E. Baumann³⁾, dass sich Jod normalerweise im menschlichen und thierischen Körper vorfindet, dürfte aber die genaue Kenntniss aller Jodvorkommnisse auf der Erde insofern einiges Interesse beanspruchen, als man daraus Aufschluss erhalten kann, welches die hauptsächlichsten Jodquellen für die Thier- und Pflanzenwelt sind. Ich habe daher meine früher gemachte Beobachtung controllirt und, da sich diese als richtig erwiesen hat, verschiedene andere Malachite von bekanntem Fundorte auf Jod geprüft. Da der Malachit ein verbreitetes Kupfererz ist, so konnte zudem ein starker Jodgehalt desselben von einer gewissen praktischen Bedeutung für die Gewinnung des Jods sein. Ueber das Vorkommen von Chlor im Malachit

¹⁾ Lasaulx, N. Jahrb. f. Min., 1877, S. 616, und 1878, S. 619.

²⁾ N. Jahrb. f. Min., 1872, S. 814.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXI, S. 319.

liegen bereits Beobachtungen vor. Breithaupt¹⁾ nennt Atlasit einen Malachit, welcher 8 Proc. Chlorkupfer enthält und in faustgrossen, derben Massen bei Chanarcillo in Chile vorkommt. Ueber einen Jodgehalt derartiger Malachite ist meines Wissens Nichts bekannt geworden.

Herr Professor Dr. Steinmann, Director des hiesigen mineralogisch-geologischen Institutes, hat ebenfalls keine diesbezüglichen Angaben in der Literatur finden können; ich spreche demselben für seine Bemühungen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Der oben erwähnte jod- und gleichzeitig stark chlorhaltige Malachit, dessen Fundort mir nicht bekannt ist, bildet blaugrüne, trauben- bis nierenförmige und kugelige Stücke von radialfaseriger Textur; der Halogengehalt der einzelnen Stücke dieses Malachits ist kein constanter; es wurden 0,08 bis 0,4 Proc. Jod und 1,8 bis 5,5 Proc. Chlor gefunden. Zur Bestimmung der Halogene wurde das fein gepulverte Mineral mit der 3- bis 4fachen Menge reinem, aus Metall dargestelltem Aetznatron im Nickeltiegel zusammengeschmolzen, dann die Schmelze mit Wasser ausgekocht; im angesäuerten Filtrate wurden die Halogene mit Silbernitrat ausgefällt. Zur Trennung von Chlor- und Jodsilber wurde der gut ausgewaschene Niederschlag längere Zeit mit stark verdünntem Ammoniak digerirt. — Die Analysen lieferten folgende Werthe:

- I. 1,507 gr. Malachit lieferten 0,0106 gr. AgJ = 0,38 Proc. Jod und 0,331 gr. AgCl = 5,43 Proc. Chlor.
- II. 4,594 gr. Malachit lieferten 0,0336 gr. AgJ = 0,396 Proc. Jod und 0,588 gr. AgCl = 3,17 Proc. Chlor.
- III. 5,01 gr. Malachit lieferten 0,0055 gr. AgJ = 0,06 Proc. Jod und 0,322 gr. AgCl = 1,74 Proc. Chlor.
- IV. Bei einer colorimetrischen Bestimmung des Jods wurde ein Gehalt von 0,08 Proc. gefunden; dieselbe wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches E. Baumann und E. Roos²⁾ für die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse angegeben haben.

¹⁾ Nach Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, 11. Aufl., S. 423.

²⁾ E. Baumann und E. Roos, diese Zeitschrift, Bd. 21, S. 487.

Die Kohlensäure- und Wasserbestimmung von Malachit I.
 1,721 gr. Malachit lieferten 0,1508 gr. CO_2 = 8,76 Proc. CO_2 und
 0,214 gr. H_2O = 12,44 Proc. H_2O .

Die Kupferbestimmung von I.

Das Kupfer wurde als Sulfür Cu_2S gewogen.

0,933 gr. Substanz lieferten 0,573 gr. Cu_2S , was einem Gehalt von
 48,84 Proc. Kupfer entspricht.

In diesem Malachit konnten ferner Spuren von Eisen, Calcium und Magnesium nachgewiesen werden; ebenso hat er einige Procente in Salzsäure unlöslichen Rückstand hinterlassen, der aber vollkommen frei von Jod war.

Ich habe im Weiteren eine grosse Anzahl Malachite von bekannter Herkunft auf Jod untersucht, aber keinen einzigen darunter gefunden, der auch nur Spuren von Jod enthalten hätte. Zur Untersuchung auf Jod wurden 10—15 gr. des betreffenden fein gepulverten Malachits mit etwa der doppelten Menge reinem Aetznatron kurze Zeit im Nickeltiegel zusammengeschmolzen; dann wurde der filtrirte wässerige Auszug der Schmelze unter gutem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und mit wenig Chloroform gut ausgeschüttelt. — Es ist bei derartigen Untersuchungen wohl zu beachten, dass das käufliche Aetznatron (*Natr. caustic. fus.*), auch das mit Alkohol gereinigte, fast immer deutlich nachweisbare Mengen Jod enthält. Wenn man 10 bis 15 gr. von diesem Aetznatron unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure übersättigt, dann mit 2 Tropfen Natriumnitritlösung und 3 bis 5 eben. Chloroform schüttelt, so erhält man deutliche Jodreaction. Zu den erwähnten Versuchen musste ich daher das aus Metall dargestellte reine Aetznatron verwenden.

Von den Malachiten, die ich nach dem angegebenen Verfahren auf Jod untersucht habe, seien die folgenden erwähnt: Malachite von: Jekaterinenburg, Gumaschewsk, Nishne Tagilsk, Grube Medno Kudiansk (sämmliche vom Ural), Burra-Burra (Australien), Rheinbreitbach, Copper-Queen Mine (Arizona), Moldowa (Ungarn), Ccquinibo, Carrizal (beide von Chile), Uanza (Peru), Camsdorf (Thüringen) etc.

Aus dem negativen Ergebnisse der Untersuchung von Malachiten bekannter Herkunft auf Jod und Chlor ist zu ersehen, dass diese beiden Halogene, besonders das Jod, auf jeden Fall sehr selten im Malachit vorkommen. Vielleicht ist der stark chlor- und jodhaltige Malachit von unbekanntem Fundorte ein sog. Atlasit, der sich, wie bereits erwähnt, in Chile vorfindet. Leider habe ich dieses Mineral nicht erhalten können.

Auch einen Atacamit (Bas. Kupferchlorid) und verschiedene Azurite habe ich mit negativem Erfolge auf Jod untersucht.